# UEBER AROMATISCHE
# BORVERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

**HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT**

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

**PAUL BECKER**

AUS BRANDENBURG a/H.

KARLSRUHE.

W. Hasper'sche Hofbuch- & Steindruckerei Fr. Gockel.

1881.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe begonnen und im organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen zum Abschluss gebracht.

Mit Freuden ergreife ich an dieser Stelle die Gelegenheit meinem hochgeschätzten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Michaelis meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen und seinen schätzenswerthen Rath, mit welchem er mich jederzeit unterstützte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0122

# Einleitung.

Unter den Elementen, in Bezug auf welche noch Zweifel obwalten, ob ihnen die richtige Stellung bei der Einreihung in das periodische System von Mendelejeff und Lothar Meyer angewiesen ist, befindet sich auch das Bor. Früher glaubte man dasselbe an die Seite des Siliciums stellen zu müssen, wegen mehrfacher anscheinend ähnlicher, sowohl physikalischer als auch chemischer Eigenschaften. Was die ersteren anbetrifft, so war man der Meinung, dass beide Körper in drei verschiedenen Modificationen auftreten könnten, nämlich in einer amorphen, einer octaedrischen und einer in sechsseitigen Blättchen krystallisirenden, einer sogenannten graphitischen. Jedoch erkannte man später, dass beim Silicium die sogenannte octaedrische und graphitische Krystallform identisch ist, und dass beim Bor die octaedrische eine Verbindung von der Zusammensetzung $B_{48}$ $Al_3$ $C_2$ und die graphitische eine Verbindung von Bor und Aluminium ist. Betreffs der chemischen Eigenschaften glaubte man eine völlige Analogie in der Zusammensetzung sowohl für die Chlor- und Fluor-Wasserstoffverbindungen, als auch für die Säureanhydride zu erkennen, die durch die Formeln $BCl_3$, $SiCl_3$, $HBFl_4$, $HSiFl_4$, $BO_3$ und $SiO_3$ auch zum Ausdruck gebracht wurde. Doch als man bei der Dampfdichtebestimmung von Borchlorid und Siliciumchlorid fand, dass dem ersteren die Formel $BCl_3$ und dem letzteren die Formel $SiCl_4$ zukomme, trennte man die beiden Elemente, indem man das Silicium dem Kohlenstoff an die Seite stellte und das Bor mit Aluminium in eine Gruppe brachte.

Neuere Untersuchungen über die Werthigkeit des Bors stellen nun aber diese Einreihung in das periodische System wieder in Frage. So gibt es nach Councler[1]) ein Boroxytrichlorid, in dem man das Bor fünfwerthig annehmen kann. Auch in den verschiedenen Doppelverbindungen, die Borverbindungen mit Verbindungen anderer Elemente, namentlich Stickstoffverbindungen, sehr geneigt ist, einzugehen, kann man, wenn man nicht eine molekulare Verbindung annehmen will, das Bor als ein fünfwerthiges Element betrachten. Um hier einige Beispiele anzuführen, sei die von Geuther[2]) durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Borchlorid erhaltene Verbindung $NOCl.BCl_3$ erwähnt, ferner die durch Vereinigung von Cyanaethyl mit Borchlorid und Borbromid von Gautier[3]) erhaltenen festen Körper $C_2H_5CN.BCl_3$ und $C_2H_5CN.BBr_3$ endlich die schon von Berzelius[4]) erhaltene Doppelverbindung von Ammoniak und Borchlorid und die von Martius[5]) mit Cyanwasserstoff und Cyanchlorid erhaltenen Körper $BCl_3.CNH$ und $BCl_3.CNCl$.

Ausserdem erhielt Frankland[6]) die Körper $NH_3 \cdot B(C_2H_5)_3$, $NH_3.B(CH_3)_3$[7]) und das Dibormonoaethylpentaethylat $B_2C_2H_5(OC_2H)_5$[8]) woraus derselbe ebenfalls die Möglichkeit der Fünfwerthigkeit des Bors schloss. Ferner will A. Etard[9]) ein Baryumperborat von der Zusammensetzung $BaH_4B_2O_7H_2O$ dargestellt haben, dem er eine Ueberborsäure $B_2O_4$, entsprechend der Vanadinverbindung $Vd_2O_4$, zu Grunde legt. Auch Mendelejeff[10]) spricht sich in seiner „periodischen Gesetzmässigkeit der

---

[1]) Journ. pr. Chem. 18,399. [2]) Journ. pr. Chem. [2] 8,357. [3]) Compt. rend. 63,920. [4]) Pogg. Ann. 2,148. [5]) Ann. Chem. Pharm. 109,80. [6]) Lond. R. Soc. Proc. 10,568; Ann. Chem. Pharm. 115,319 [7]) L. R. S. Pr. 12,123; Ann. Chem. Pharm. 124,139. [8]) L. R. S. Pr. 25,165. [9]) Compt. rend. 91,931. [10]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8,167.

chemischen Elemente“ dahin aus, dass beim Elemente Bor auch Verbindungen von der Form $BX_5$ möglich seien. Er zieht nämlich diese Folgerung aus dem von ihm aufgestellten Satze, welcher aussagt, dass zwei Elemente ähnliche Eigenschaften besitzen, wenn die Differenz ihrer Atomgewichte übereinstimmt mit derjenigen zweier als ähnlich bekannten Elemente. Da nun die Differenz der Atomgewichte des Phosphors und des Bors = 31—11 = 20 ist, und die der als ähnlich angenommenen Elemente von Schwefel und Kohlenstoff dieselbe Zahl, nämlich 32—12=20 ergibt, so stellt er die Gleichung B: P = C: S auf und vergleicht $BCl_3$, $B_2O_3$, $BO_3H_3$ mit $PCl_3$, $P_2O_3$ und $PO_3H_3$. Weil nun der Phosphor Verbindungen eingeht, in denen er fünfwerthig ist, so müsste nach seinem Satze auch das Bor solche eingehen, in denen es dieselbe Eigenschaft besitzt.

Da Nilson und Peterson[1]) das Atomgewicht des Berylliums zu 13,65 bestimmt haben und demnach dies Element zu der Aluminiumgruppe gehört, schlägt A. Etard[2]) vor, das Bor in die Nebengruppe des Stickstoffs zum Vanadin, Niob und Tantal zu stellen Wenn das Atomgewicht des Bors, welches nicht direct bestimmt ist, etwas höher gefunden werden sollte, und die Fünfwerthigkeit als Maximalvalenz definitiv nachgewiesen werden könnte, so wäre, da auch ein Borwasserstoff nach Reinitzer[3]) existiren soll, die Einreihung in diese Gruppe eine richtigere, als in die des Aluminiums, mit dem es nicht viele analoge Eigenschaften besitzt.

Oft ist es schwierig die Maximalvalenz eines Elementes mit Hülfe seiner anorganischen Verbindungen genau festzustellen, während dieselbe sich leichter aus

---

[1]) Deutsch. chem. Ges. Ber. 13,1451. 2035. [2]) Compt. rend. 91,627.
[3]) Monatsheft. f. Chem. 1880. 792—799.

organischen Derivaten ableiten lässt. So ist es z. B. nicht möglich zum Arsenchlorür noch zwei Atome Chlor hinzuzuaddiren; führt man aber an die Stelle eines Atomes Chlor die Methylgruppe ein, so addirt dasselbe sehr leicht Chlor, in dem Arsenmonomethyltetrachlorid entsteht. Ferner hält es sehr schwer zum Phosphorchlorür 2 Atome Brom hinzutreten zu lassen, was aber sofort geschieht, sobald ein Atom Chlor durch die Phenylgruppe ersetzt worden ist. Da diese Versuche beim Phosphor und Arsen so günstige Erfolge gehabt hatten, so lag der Gedanke nahe, dieselben Versuche auch beim Borchlorid auszuführen, indem in dasselbe die Phenylgruppe eingeführt wurde. Bei diesem Versuche gelang es mir auch ein Monophenylborchlorid darzustellen, bei welchem man aber, wie ich unten zeigen werde, zweifeln kann, ob dasselbe 2 Atome Chlor aufzunehmen vermag. Doch lässt sich hoffen, dass die gewöhnlich noch viel beständigeren Di- und Triverbindungen darüber einen Aufschluss geben werden. Da die Gewinnung von Borchlorid in grösseren Quantitäten viel Zeit in Anspruch nimmt, und meine dazu verwendende Zeit beschränkt war, so musste ich mich damit begnügen, die Monophenylborverbindungen zu studiren. Es muss einer späteren Fortsetzung dieser Untersuchungen vorbehalten bleiben durch das Studium der genannten Di- und Triverbindungen die Frage über die Drei- und Fünfwerthigkeit des Bors zum Abschluss zu bringen.

Bevor ich zur Beschreibung der erzielten Resultate übergehe, sei es mir gestattet zur besseren Erklärung und Begründung der von mir angewandten Methoden, einen kurzen Ueberblick über die hauptsächlichsten bis jetzt dargestellten organischen Borverbindungen zu geben.

## Geschichte der organischen Borverbindungen.

Bei dem näheren Studium über die Verflüchtigung der Borsäure mit Alkoholdämpfen zum Zwecke einer quantitativen Bestimmung derselben machte Ebelmen[1]) im Jahre 1846 die Beobachtung, dass die Verflüchtigung der Borsäure mit Alkoholdämpfen viel bedeutender ist, als mit Wasserdämpfen, woraus er schloss, dass die Borsäure mit Alkohol jedenfalls Aether bilden würde. Seinen Bemühungen gelang es auch organische glasartige Verbindungen darzustellen, denen er die Formeln (in unsere jetzige Schreibweise umgesetzt) $B_4(CH_3)_2O_7$, $B_4(C_2H_5)_2O_7$ und $B_4(C_5H_{11})_2O_7$ gab, also Aether, die einer dem Borax zu Grunde liegenden Tetraborsäure entsprechen würden. Hugo Schiff[2]), der ungefähr 20 Jahre später dieselben Untersuchungen wiederholte, kam aber, da er die Einwirkungsproducte von Borsäureanhydrid auf Alkohol der fractionirten Destillation unterwarf, zu ganz anderen Resultaten. Bei der Destillation erhielt er nämlich einen zwischen 100 und 118° siedenden Theil, welcher sich durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in 2 Schichten trennte, von denen die untere aus Alkohol und die obere aus Triaethylborat bestand. Letzteres war schon von Ebelmen und Bouquet[3]) auf anderem Wege, nämlich durch Einleiten von Borchlorid in Alkohol nach folgender Gleichung erhalten worden:

$$BCl_3 + 3\,C_2H_5.OH = B(OC_2H_5)_3 + 3\,HCl.$$

Bei der Schiff'schen Methode verlief die Reaction nach folgender Gleichung:

$$B_2O_3 + 3\,C_2H_5.OH = B(OC_2H_5)_3 + B(OH)_3.$$

Wird das Rohproduct so lange destillirt, bis die Temparatur auf 140° gestiegen ist, so bleibt eine „gelb-

---

[1]) Ann. de Chem. et de Phys. [3] 16,129. [2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 114. [3]) Ann. de Chem. et de Phys. [3] 17,58.

liche bis bernsteingelbe syrupöse“ Flüssigkeit zurück, die dem Aether der Metaborsäure entspricht; seine Bildung, die Schiff synthetisch beweist, erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$B(OC_2H_5)_3 + B_2O_3 = 3\,BO.OC_2H_5$$

Wird nun der so gewonnene Körper oder das Rohprodukt weiter destillirt, bis die Temparatur auf 190—280° gestiegen ist, so entstehen jetzt Zersetzungsproducte, indem eine klare Flüssigkeit übergeht, die bei abermaliger Destillation zwischen 120 und 130° siedet und sich als fast reines Triaethylborat ergibt, während im Kolben eine „rissige, glasige Masse“ zurückbleibt, die Aethyltriborat ist. Diese Körper entstehen also nach der Gleichung:

$$4\,BC_2H_5O_2 = B(OC_2H_5)_3 + B_3C_2H_5O_5$$

Den von Ebelmen erhaltenen Körper $B_4(C_2H_5)_2O_7$ erklärte Schiff als eine Mischung von Monoaethylborat und Aethyltriborat. Zu analogen Resultaten gelang auch Schiff bei der Methyl- und Amylreihe, doch weichen bei letzterer seine Angaben noch weiter von denen Ebelmen's ab. — Da Schiff bei seinen Untersuchungen über Monoaethylborat erkannt hatte, dass dasselbe nach folgender Gleichung in Triaethylborat übergeht:

$$BO.OC_2H_5 + 2C_2H_5.OH = B(OC_2H_5)_3 + H_2O$$

so benutzte er diese Reaction unter Anwendung eines anderen Alkohols um Doppelaether der Borsäure darzustellen. Er gewann dadurch ein Aethyldiamylborat $BC_2H_5(C_5H_{11})_2O_3$, ein Amyldiaethylborat $BC_5H_{11}(C_2H_5)_2O_3$ und ein Methyldiaethylborat $BCH_3(C_2H_5)_2O_3$. — Etwas andere Reactionen, als die oben erwähnten Alkohole der Methyl-, Aethyl- und Amylreihe, gab der viel kohlenstoffreichere Cetylalkohol, der kein Borsäurehydrat abschied, sondern unter Bildung des Aethers der Metaborsäure gleich Wasser abspaltete. Das Endresultat der Reaction war nach folgender Gleichung verlaufen:

$$B_2O_3 + 2C_{16}H_{34}O = 2BC_{16}H_{33}O_2 + H_2O.$$

Da sich aber zu Anfang der Reaction Flocken von Metaborsäure ausschieden, die jedoch bei erhöhter Temperatur wieder verschwanden, so war die Bildung wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$B_2O_3 + C_{16}H_{34}O = BC_{16}H_{33}O_2 + BHO_2$$
$$BHO_2 + C_{16}H_{34}O = BC_{16}H_{33}O_2 + H_2O.$$

Dagegen war bei der Einwirkung von Glycerin auf Borsäureanhydrid diese Annahme nicht zu machen, denn es bilden sich sofort ohne Zwischenproducte Wasserdämpfe und Glycerylborat:

$$2C_3H_5(OH)_3 + B_2O_3 = 2BC_3H_5O_3 + 3H_2O$$

Diesen Borsäureglycerylaether versuchte aber Councler vergeblich darzustellen. — Durch Einwirkung von Borsäureanhydrid auf Phenol will Schiff die beiden Aether Monophenylborat $BC_6H_5O_2$ und Phenyltriborat $B_3C_6H_5O_5$ erhalten haben:

$$B_2O_3 + C_6H_5.OH = BO.OC_6H_5 + BO.OH.$$
$$2BO.OC_6H_5. + 2BO.OH + B_2O_3 = 2B_3C_6H_5O_5 + H_2O$$

Besonders zu erwähnen von Schiff's Arbeiten ist noch die Einwirkung von Anilin auf Borsäureanhydrid, Borsäure, Triaethylborat und Monoaethylborat, von denen nur das letzere eine Umsetzung eingeht, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3BC_2H_5O_2 + C_6H_7N = B_2O_3.C_6H_7N + B(C_2H_5)_3O_3.$$

Eine andere Arbeit, die wir über organische Borverbindungen besitzen und die ganz andere Ziele im Auge hat, stammt von Frankland[1]) aus dem Jahre 1862. Er beabsichtige nämlich in der Borsäure die Hydroxylgruppen durch organische Radicale zu ersetzen und erhielt auch eine Reihe sehr interessanter Körper. Zu diesem Zwecke erhitzte er zuerst Zinkaethyl mit Borsäureanhydrid, erzielte aber damit, auch bei Benutzung

---

[1]) Frankland und Duppa: Ann. d. Chem. und Pharm. 115,319; Frankland: Ann. Chem. Pharm. 124,129.

der Wanklyn'schen Verbindung von Natriumaethyl und Zinkaethyl keine Resultate. Doch gelang es ihm durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Triaethylborat die gesuchte Verbindung zu erhalten. Sie entsteht so nach folgender Gleichung:

$$2B(OC_2H_5)_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2B(C_2H_5)_3 + 3Zn(OC_2H_5)_2.$$

Das Boraethyl ist seinen Angaben nach eine leicht bewegliche Flüssigkeit von scharfem Geruch, die bei 95° siedet. Durch Wasser wird es fast gar nicht zersetzt, dagegen durch concentrirte Salpetersäure unter Abscheidung von Borsäure. Mit concentrirter Salzsäure setzt es sich folgendermassen um:

$$B(C_2H_5)_3 + HCl = B(C_2H_5)_2Cl + C_2H_6$$

Mit Ammoniak gibt es die schon oben erwähnte ölige Flüssigkeit von der Formel $NH_3B(C_2H_5)_3$ welche nicht durch Kohlensäure, aber durch andere Säuren unter Freiwerden des Boraethyls zersetzt wird. Mit reinem Sauerstoff explodirt das Boraethyl, dagegen durch allmäliche Oxydation eines Gemisches von Luft und Sauerstoff bildet es einen Körper von der Zusammensetzung $BC_2H_5(OC_2H_5)_2$, also ein Aethylbordiaethylat. Dasselbe zersetzt sich mit Wasser zu Alkohol und Aethylborsäure, welch' letztere Lackmuspapier schwach röthet, unzersetzt bei 40° sublimirt, und keine salzartigen Verbindungen eingeht: Eigenschaften, welche von der von mir dargestellten Monophenylborsäure bedeutend abweichen. — Ausser den analogen Verbindungen der Methylreihe ist von seinen Arbeiten vor Allem noch das schon oben erwähnte und erst vor einigen Jahren dargestellte Dibormonoaethylpentaethylat[1]) anzuführen, das nach folgender Gleichung entsteht:

$$2B(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2 = B_2C_2H_5(OC_2H_5)_5 + ZnC_2H_5.OC_2H_5.$$

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 25,165.

Mit Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$B_2C_2H_5(OC_2H_5)_5 + 5\,H_2O = B(OH)_3 + BC_2H_5(OH)_2 + 5\,C_2H_5.OH.$$

Ferner das Diaethylborat $B(C_2H_5)_2OC_2H_5$, welches sich nach folgender Gleichung bildet:

$$B(OC_2H_5)_3 + 2\,Zn(C_2H_5)_2. = B(C_2H_5)_2.OC_2H_5 + 2\,Zn\,C_2H_5.OC_2H_5.$$

Dasselbe zersetzt sich ebenfalls mit Wasser und gibt die unbeständige Diaethylborsäure $B(C_2H_5)_2OH$, welche sich in einem Strome trockner Luft oxydirt und dabei in den Körper $BC_2H_5.OC_2H_5.OH$ übergeht.

Constantin Councler[1]) hat ebenfalls Aether der Borsäure erhalten und Versuche darüber angestellt, ob dieselben Additionsproducte geben würden. So gewann er nach der Schiff'schen Methode den Allylborsäureaether, auf welchen er Brom einwirken liess. Das so erhaltene Allylborsäurehexabromid, zersetzt sich mit Wasser in Borsäure und in Dibrompropylalkohol nach der Gleichung:

$$B(C_3H_5Br_2)_3O_3 + 3\,H_2O = B(OH)_3 + 3\,C_3H_5Br_2.OH.$$

Ein Borsäureallyl suchte er vergeblich darzustellen indem er Zinkaethyl auf Borsäureallylaether einwirken liess. Er erhielt eine zwischen 110—120° siedende Flüssigkeit, die er für Borsäureglyceryl hält. Ferner gelang es ihm den Borsäureisobutylaether zu gewinnen, der aber nicht, wie er hoffte, mit Ammoniack und Anilin in Reaction trat. Mit Phosphorpentasulfid schien dieser Aether den Sauerstoff gegen Schwefel auszutauschen, denn bei Behandlung der gewonnenen Producte mit Wasser schied sich Borsäure ab, und es trat ein Geruch von Jsobutylmercaptan auf. Einen Borsäurecaprylaether konnte er nicht rein erhalten. Um zweiwerthige organische Radicale mit dem Bor zu verbinden,

---

[1]) Journ. pr. Chem. 18,371.

leitete er Chlorbor durch Glycol, wobei nach folgender Gleichung Triaethylenmonoborsäureaether entstand:

$$3C_2H_4(OH)_2 + BCl_3 = B(OC_2H_4.OH)_3 + 3HCl.$$

Die auserordentliche Reactionsfähigkeit der aromatischen Verbindungen und ihre Neigung Additionsproducte zu geben, veranlasste ihn auch Benzol und Borchlorid auf einander einwirken zu lassen. Er konnte aber nur constatiren, dass das Benzol bedeutende Menge Borchlorid absorbirt; eine Einwirkung beider Substanzen auf einander fand nur bei Gegenwart von Chloraluminium statt, jedoch wurden so nur harzartige Producte erhalten, aus denen sich kein bestimmter Körper gewinnen liess. —

## Darstellung von Borchlorid.

Es war zur Ausführung der vorliegenden Arbeit zuerst nöthig eine grössere Quantität Borchlorid darzustellen. Diejenige Methode, die am meisten angewandt wird, und nach der auch ich zuerst arbeitete, beruht auf Einwirkung von trockenem Chlor auf ein zum Glühen erhitztes Gemenge von Kohle und Borsäureanhydrid. Das Borsäureanhydrid formte ich nicht, wie es meistens geschieht, mit Kohle und Oel zu Kugeln, sondern schmolz es nur mit gepulverter Kohle in einem Graphittiegel im Perrot'schen Ofen. Man erhält dann eine poröse, glänzende Masse, die sich leicht in Stücke von beliebiger Grösse zerschlagen lässt. Diese Masse zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an, wesshalb sie im Exsiccator aufbewahrt werden muss. Eines Graphittiegels bediente ich mich desshalb, weil die Borsäure aus hessischen Tiegeln grosse Mengen Thonerde herauszieht, die bei der Darstellung des Borchlorids leicht Veranlassung zur Bildung von Chloraluminium geben, das die Apparate fortwährend verstopft. Leitete ich nun über

ein solches in einem Hofmann'schen Ofen zum Rothglühen erhitztes Gemenge einen durch Schwefelsäure getrockneten Chlorstrom, so condensirte sich in der durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage bald Borchlorid; doch entwichen auch bedeutende Mengen des letzteren, was ich an den weissen Nebeln bemerkte, die der ins Freie tretende Chlor- und Kohlenoxydstrom mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre bildete. Einen kleinen Theil des so entweichenden Borchlorids konnte ich dadurch wiedergewinnen, dass ich das austretende Gas durch Benzol leitete, welches bedeutende Quantitäten Borchlorid absorbirt. Bei Anwendung der gewöhnlichen Berliner Porcellanröhren bekam ich so aus einer Röhre nur 4—5 gr. Borchlorid, eine Ausbeute, die sehr gering ist, da ich eine jede Röhre ungefähr mit 30—40 gr. Borsäureanhydrid beschickt hatte. Grössere Quantitäten auf einmal erhielt ich, als ich Porcellanretorten oder weite Röhren anwandte und dieselben in einem Kohlenfeuer erhitzte. Doch trat hier der Uebelstand ein, dass die Röhren und Retorten nur einmal zu gebrauchen waren, weil sie regelmässig beim Abkühlen zersprangen. Das Zerspringen der Röhren und Retorten fand auch dann statt, als ich dieselben mit Lehm beschlagen hatte, und rührt wahrscheinlich daher, dass die Borsäure in das Porcellan einschmilzt. Da bei der Entwicklung leicht Störungen durch Verstopfung des Apparates eintraten, so musste ich stets darauf achten, dass sich niemals die Retorte oder Röhre abkühlte. Das Arbeiten wurde dadurch, namentlich wenn die Verstopfung unmittelbar hinter der Feuerung stattfand, was durch mitgerissene und dort sich festsetzende Borsäure sehr leicht geschah, bedeutend erschwert. Rechnet man das Zerspringen der Retorten, die unangenehme Kohlenfeuerung und den Zeitaufwand, so ist die Methode doch nicht sehr zu empfehlen. Eine andere Darstellungsweise, nämlich Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Borsäurean-

hydrid ist zur Gewinnung grösserer Quantitäten gar nicht practisch. Bessere Resultate erhielt ich bei der Einwirkung von Chlor auf amorphes Bor. Letzteres stellte ich nach der von Wöhler und Deville angegebenen Methode dar. Ich bediente mich dabei eines sehr schweren eisernen Tiegels, da dünnwandige sehr leicht durch das metallische Natrium durchgeschmolzen werden. Bei Anwendung eines Kilogramms Natrium, das ich in drei Portionen verarbeitete, erhielt ich ungefähr 90 gr. amorphes Bor und schliesslich 300 gr. Borchlorid. Das Bor hatte ich durch Digeriren mit ausgekochtem salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, mit Alkohol und Aether nachgespült, auf Thonplatten im Exsiccator getrocknet und schliesslich noch vor dem Ueberleiten des Chlorstromes im Wasserstoffstrome erwärmt, um noch die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu beseitigen. —

---

## Versuche das Boroxytrichlorid auf synthetischem Wege darzustellen.

Councler[1]) erhielt bei der Darstellung von Borchlorid mittelst Kohle und Borsäure ein bei 100° siedendes Product, das seinen Angaben nach Boroxytrichlorid ist. Da dieses für die Valenz des Bors von grosser Wichtigkeit ist, versuchte ich dasselbe auf synthetischem Wege darzustellen. Zu diesem Zwecke leitete ich ozonisirten Sauerstoff zu Chlorbordampf, wobei ich folgenden Apparat (Fig. I) benutzte:

Aus der Röhre *a* destillirte ich langsam das Borchlorid in die *U*-röhre, die mit einer Kältemischung umgeben war, und durch die Röhre *b* leitete ich in den einen Liter fassenden Kolben *c* ozonisirten Sauerstoff,

---

[1]) Journ. pr. Chem. 18,399.

welcher durch das Chlorcalciumrohr *d* aus dem Apparate wieder heraustreten konnte. Das Ozon hatte ich unter Anwendung eines starken Inductionsapparates vermittelst eines Kolbe'schen Ozonapparates erhalten. Sämmtliche Verbinduugen waren durch Glasschliffe bewerkstelligt. Etwa sich bildendes Boroxytrichlorid hätte sich in dem Kolben *c* ansammeln müssen. Da ich die Operation im Winter in einem kühlen Raume vorgenommen hatte, blieb das in den Kolben destillirte Borchlorid am Boden condensirt. Um zu constatiren, ob die Flüssigkeit im Kolben auch Boroxytrichlorid enthalte, nahm ich den Kolben am Abend ab, verschloss ihn mit einem Chlorcalciumrohr und liess ihn über Nacht bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen. Am andern Morgen war sämmtliche Flüssigkeit verdunstet, es hatte sich also kein Boroxytrichlorid gebildet.

Da der im Vorstehenden beschriebene Versuch ohne Erfolg geblieben war, liess ich die dunkle Entladung auf ein Gemisch von Sauerstoff und Borchlorid in dem ringförmigen Raume des Ozonapparates einwirken. Der dazu angewandte Apparat (Fig. 2) war folgender: Bei *a* traf der Sauerstoffstrom mit dem aus der Röhre *b* kommenden Borchlorid zusammen und beide gingen dann gemeinsam durch den Entladungsapparat *c*, von dort gelangte das Borchlorid in den Eiskühler *d* und wurde bei *e* wieder gewonnen. Der Sauerstoff entwich aus dem Chlorcalciumrohr *f*. Wenn sich Boroxytrichlorid gebildet hätte, so müsste sich dasselbe in dem ringförmigen Raume condensirt haben. In diesem Raume hatte sich ein weisses Pulver ausgeschieden, wahrscheinlich Borsäureanhydrid, welches gewiss ebenso, wie bei der gleich zu beschreibenden Einwirkung des electrischen Funkens, durch Zersetzung des Borchlorids mit Sauerstoff entstanden ist. Da ich wegen des abgeschiedenen Borsäureanhydrids nicht erkennen konnte, ob sich Boroxytrichlorid gebildet hatte, und es schwierig gewesen wäre, dasselbe

aus dem Apparate herauszubringen, so bediente ich mich zur fraglichen Nachweisung desselben einer von Councler angegebenen Reaction, nach welcher das Boroxytrichlorid mit Wasser in Borsäure, Salzsäure und freies Chlor nach folgender Gleichung zerfällt:

$$BOCl_3 + 2H_2O = B(OH)_3 + HCl + Cl_2.$$

Nachdem ich den Apparat durch einen Wasserstoffstrom von dem Chlorbordampf befreit hatte, brachte ich desshalb in denselben etwas Wasser. Etwa auftretendes freies Chlor hätte aus einer Jodkaliumlösung freies Jod ausscheiden müssen, es trat aber, als ich jetzt wieder den Wasserstoffstrom durch den Apparat in die Jodkaliumlösung leitete, gar keine Reaction ein, folglich hatte sich auch kein Boroxytrichlorid gebildet.

Schliesslich liess ich noch den electrischen Funken durch ein Gemisch von Sauerstoff und Borchlorid hindurchschlagen. Der dazu verwandte Apparat war folgender: Auf den einen Schenkel der *U* Röhre hatte ich eine Glaskugel aufgesetzt, in deren einander gegenüberstehenden Tubuli die Platinelectroden mittelst Korkstopfen eingesetzt waren. Ferner führte ich noch durch den einen Tubulus die Röhre, aus welcher das mit dem Sauerstoff zusammentreffende Borchlorid strömte. Es trat, sobald ich den Strom schloss ein sehr schönes, grünes Licht auf, das aber nach Verlauf zweier Stunden immer schwächer wurde und schliesslich ganz erlosch. Die Glaskugel war währenddessen innen ganz weiss beschlagen. Nach der Oeffnung des Stromes ergab sich bei der Besichtigung der Platinelectroden, dass dieselben ebenfalls mit einem weissen Beschlag überzogen waren. Nachdem ich dieselben gereinigt hatte, trat, sobald von neuem der electrische Strom hindurch geleitet wurde, wieder das grüne Licht mit derselben Intensität auf, und schien nur ein wenig verringert durch das an der Glaskugel abgeschiedene weisse Pulver. Da ich zu gleicher Zeit bemerkte, dass der entweichende Sauerstoff stark nach Chlor roch,

verband ich, um dieses genau zu constatiren, das Chlorcalciumrohr mit einem Kölbchen, in dem sich Natriumcarbonat befand. Beim Durchleiten der Gase durch dasselbe bildete sich dann unterchlorigsaures Natron, das ich mittelst Bleiacetat erkannte. Das an den Wänden der Glaskugel und an den Electroden abgeschiedene weisse Pulver ergab sich als Borsäureanhydrid. Es hatte sich demnach das Borchlorid mit dem Sauerstoff durch die Einwirkung der electrischen Funken nach folgender Gleichung zersetzt:

$$2\,BCl_3 + 3O = B_2O_3 + 3Cl_2.$$

---

## Monophenylborverbindungen.

### Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Borchlorid.

Da nach Councler das Erhitzen von Benzol und Borchlorid bei Gegenwart von Chloraluminium keine günstige Resultate ergeben hatte, so zog ich vor, diese Versuche nicht zu wiederholen, sondern die schon von A. Michaelis und von W. La Coste bei Darstellung der Phosphor- und Arsenverbindungen mit günstigem Erfolge angewandte Methode, nämlich Erhitzen des Chlorids mit Quecksilberdiphenyl im zugeschmolzenen Rohre zu benutzen. Zu diesem Zwecke destillirte ich 20 gr. Borchlorid, welches zuvor durch Schütteln mit Quecksilber von jeder Spur freien Chlors befreit war, zu 20 gr. Quecksilberdiphenyl. Der zur Destillation benutze Apparat war ähnlich construirt wie derjenige, dessen ich mich bedient hatte, als ich versuchte das Boroxytrichlorid auf synthetischem Wege darzustellen. Borchlorid wandte ich desshalb im Ueberschuss an, weil es sich bei den Arsen- und Phosphorverbindungen herausgestellt hatte, dass nur bei Anwendung vom überschüssigen Chloride die Bildung

von Quecksilberphenylchlorid verhindert wird, dessen Entstehung einen Verlust der Hälfte des Phenyls zur Folge hat. Die Röhre erhitzte ich darauf im Wasserbade und dann im Luftbade auf 150°, ohne dass eine wahrnehmbare Einwirkung stattgefunden hatte. Beim Erhöhen der Temperatur auf 180—200° änderte sich jedoch das Aussehen des Röhreninhaltes bedeutend. Die feinen Krystalle von Quecksilberdiphenyl waren verschwunden, statt dessen befand sich in der Röhre ein graues Pulver und klare durchsichtige Krystalle von der Form des Quecksilberchlorids. Ferner konnte ich schon insofern eine Aenderung wahrnehmen, als sich in der Röhre viel Flüssigkeit befand, während vor der Einwirkung das Borchlorid ganz in dem Queksilberdiphenyl eingezogen war. Die Flüssigkeit goss ich vom Bodensatz ab; der grösste Theil derselben siedete bei 175°, ausserdem erhielt ich noch etwas höher Siedendes. Das graue Pulver mit den Krystallen zog ich mehrfach mit wasserfreiem Benzol aus. Bei der fractionirten Destillation der so erhaltenen Flüssigkeit bekam ich ebenfalls noch eine grössere Quantität, die bei 175° siedete. Diese Flüssigkeit war zu Anfang ebenso wie die bei der ersten Destillation erhaltene durchsichtig und farblos, röthete sich aber bald und wurde nach einigen Stunden dunkel violett. Die Färbung rührt keineswegs von einer die Analyse beeinträchtigenden Verunreinigung her, denn die Analysen der so gewonnenen Substanz gaben dieselben Zahlen wie diejenigen von der Substanz, die nicht mit Benzol in Berührung war. Dieselbe Erscheinung kennen wir auch beim Arsenchlorür, welches für gewöhnlich farblos ist, aber wenn es mit Benzol gemischt wird, sich nach einiger Zeit röthet. Unterwirft man ein solches Arsenchlorür der Destillation, so geht es zwar anfangs farblos über, wird aber bald wieder roth. Auch von dem gerötheten Arsenchlorür geben die Analysen ganz genaue Resultate. Selbst Arsenchlorür, das nicht mit Benzol in Berührung war, kann

in Folge einer unbedeutenden Verunreinigung des angewandten Arsens eine rothe Farbe annehmen. Ebenso leicht färbt sich das Phenylarsenchlorür und zwar nimmt dieses eine blaue Farbe an. — Der Bodensatz wurde in heissem Alkohol gelöst und von abgeschiedener Kohle filtrirt.

Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich weisse fettig glänzende Blättchen aus, die wie Quecksilberphenylchlorid aussahen und auch den Schmelzpunkt 250° hatten. Nachdem die Lösung mehrmals von den Blättchen abfiltrirt war, wurde sie zur Trockne eingedampft und dann wieder in Wasser gelöst; es krystallisirte aus dieser Lösung in grossen Nadeln Quecksilberchlorid.

Die bei 175° siedende Flüssigkeit ist farblos, von stechendem Geruch, bildet an der Luft weisse Nebel und zersetzt sich, sobald sie mit Wasser in Berührung kommt mit explosionsartigem Geräusche. In einer Kältemischung erstarrt sie zu einer farblosen Krystallmasse die erst über 0° wieder schmilzt.

Chlorbestimmung.

I. 0,798 gr. Substanz gab 1,4465 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,3577 gr. Chlor.

II. 0,1694 gr. Substanz gab 0,3065 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,075794 gr. Chlor.

| Berechnet für $BC_6H_5Cl_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| B = | 6,92 | — | — |
| $C_6$ = | 45,28 | — | — |
| $H_5$ = | 3,15 | — | — |
| $Cl_2$ = | 44,65 | 44,88% | 44,75% |
| | 100,00 | | |

Die Einwirkung ist also, da die Menge des gebildeten Quecksilberphenylchlorids der des Quecksilberchlorids gegenüber sehr klein ist, im Wesentlichen nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,BCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = 2\,BC_6H_5Cl_2 + HgCl_2$$

Bei einem zweiten Versuche beschickte ich 6 Röhren ebenso wie oben, jede mit 20 gr. Quecksilberdiphenyl und 20 gr. Borchlorid (theoretisch wären nur 13,7 gr. nöthig gewesen) und erhitzte sie wieder im Luftbade auf 200°. Um das überschüssige Borchlorid abzudestilliren, erwärmte ich die Röhren nicht wie beim ersten Versuche einzeln im Wasserbade, sondern goss ihren flüssigen Inhalt rasch in einen Destillirkolben und unterwarf ihn der Destillation. Es wurde nämlich selbst beim vorsichtigen Erwärmen der Röhren im Wasserbade durch die sich entwickelnden Gasblasen leicht die ganze Substanz in den Eiskühler geschleudert, sogar, wenn auch nur die obersten Schichten erwärmt wurden. — Nachdem durch Erhitzen auf 100° sämmtliches Borchlorid abdestillirt war, stieg das Thermometer rasch auf 175°, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit längere Zeit constant siedete, dann erhöhte sich aber die Temperatur allmählich bis über 360°. Die Ausbeute ist eine ziemlich günstige zu nennen, denn aus der abgegossenen Flüssigkeit gewann ich 50 gr. und aus dem Benzolauszug noch 26 gr., ausserdem noch einige Gramm höher Siedendes, im Ganzen 71% der berechneten Menge. Ferner erhielt ich durch Condensation im Eiskühler noch 30 gr. Borchlorid wieder.

---

## Einwirkung von Chlor auf Phenylborchlorid.

Da es von grossem Interesse sein musste, festzustellen, ob das Phenylborchlorid noch zwei Atome Chlor aufnehmen würde, so leitete ich Chlor in dasselbe, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch in der Kälte. Zu diesem Zwecke wog ich in einem tarirten Reagenzglase 3,83 gr. Phenylborchlorid ab, durch welches ich einen langsamen Chlorstrom leitete, aber statt einer Gewichtsvermehrung konnte ich nur eine wachsende Verminderung constatiren, denn schon nach 10 Minuten war

das Gewicht des Phenylborchlorids auf 3,25 gr., nach weiteren 10 Minuten auf 2,65 gr. und schliesslich nach dem Durchleiten von Kohlensäure auf 2,10 herabgesunken. Den Rückstand zersetzte ich darauf mit Wasser und löste die sich ausscheidende Phenylborsäure durch Kochen; es blieben dann ölige Tropfen zurück, die sich zu einer Kugel zusammenballten und zu Boden sanken. Nachdem ich die Lösung der Säure abgegossen hatte, setzte ich zu den öligen Tropfen Aether, in welchem sie sich sofort lösten. Die aetherische Lösung liess sich dann durch den Scheidetrichter leicht von der anhängenden wässerigen Lösung trennen. Nach Verdunsten des Aethers blieb 0,332 gr. Flüssigkeit zurück, die den characteristischen Geruch und den Siedepunkt des Monochlorbenzols zeigte. Es wären demnach 12,2% des Phenylborchlorids nach folgender Gleichung zerfallen:

$$BC_6H_5Cl_2 + Cl_2 = C_6H_5Cl + BCl_3.$$

Aus der wässerigen Lösung krystallisirte die Phenylborsäure aus, die unten näher beschrieben wird; sie hatte den Schmelzpunkt 204°. Aus dem Filtrate konnten beim Eindampfen noch weitere Mengen von Phenylborsäure erhalten werden. Borsäure schied sich nicht aus, so dass das gebildete Borchlorid sich völlig verflüchtigt haben musste.

Da das Arsenmonomethylchlorid nur in der Kälte Chlor addirt, während es bei gewöhnlicher Temperatur mit demselben in Chlormethyl und Arsenchlorür zerfällt, so lag der Gedanke nahe, auch auf Phenylborchlorid Chlor in der Kälte einwirken zu lassen. Dabei ergab sich bezüglich der Bestimmung der Gewichtsaufnahme insofern eine Schwierigkeit, als alle Operationen, auch die Wägungen in einer Kältemischung ausgeführt werden mussten, welche durch Condensation von Feuchtigkeit ihr Gewicht veränderte. Um diese bedeutende Fehlerquelle einigermassen zu beseitigen, wandte ich eine gleich grosse Kältemischung als Tara an. Ferner verband ich das Reagenzglas, in dem sich das Phenylborchlorid befand,

mit einem zweiten durch eine auf den Boden desselben führende Glasröhre, so dass sich dort etwa mitgerissene Substanz wieder condensiren konnte. In diesem Apparate wog ich rasch 3,9 gr. Phenylborchlorid ab, und leitete über die Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt, einen langsamen Chlorstrom. Die Gewichtsveränderung war folgende:

| | |
|---|---|
| $3^h\ 50^m$ | 3,9 gr. |
| 4„ 12„ | 6,3 „ |
| 4„ 34„ | 6,6 „ |
| 4„ 57„ | 6,9 „ |

Die Substanz war flüssig geworden und hatte um 3 gr. zugenommen, während bei der Addition von 2 Atomen Chlor nur eine Gewichtsvermehrung von 1,7 gr. erforderlich gewesen wäre. Ich leitete desshalb, um das absorbirte Chlor zu vertreiben, einen langsamen Strom trockener Kohlensäure durch den Apparat, es ergab sich dann folgendes Gewicht:

| | |
|---|---|
| $4^h\ 57^m$ | 6,9 gr. |
| 5„ 13„ | 6,0 „ |
| 5„ 45„ | 5,3 „ |
| 6„ 13„ | 5,2 „ |

Das Gewicht der Flüssigkeit hatte sich also innerhalb 16 Minuten, um 0,9 gr. während 32 Minuten um 0,7 gr. und schliesslich innerhalb 28 Minuten um 0,1 gr. vermindert, also im Ganzen um 1,7 gr., so dass schliesslich noch eine Gewichtsvermehrung von 1,3 gr. geblieben war. Bei der Herausnahme der Flüssigkeit aus der Kältemischung empfand ich sowohl den intensiven Geruch des Chlors, als auch bemerkte ich an den sich entwickelnden weissen Dämpfen, dass sich Borchlorid gebildet hatte. Das letztere destillirte ich mit der Handwärme in eine abgekühlte Vorlage und zersetzte die condensirte Flüssigkeit mit Wasser, es schied sich dann Borsäure aus. Die zurückbleibende Flüssigkeit behandelte ich gerade wie oben, es bildeten sich dabei 2 gr. Monochlorbenzol, dessen Siedepunkt 132° war. Es hatte sich also bei der Umsetzung

aus 3,9 gr. Phenylborchlorid 2 gr. Monochlorbenzol gebildet, während sich das Gewicht um 1,3 gr. vermehrt hatte. Hätte die Flüssigkeit 2 Atome Chlor aufgenommen, so müsste die Gewichtsvermehrung 1,7 gr. betragen, doch bedenkt man, dass bei der Länge der Operation, die beinahe 2½ Stunden dauerte, durch den Chlorstrom Flüssigkeitstheilchen und etwas des so leicht flüchtigen Borchlorids mit fortgerissen werden mussten, so ist das Resultat kein so ungenaues, und man kann annehmen, dass zwei Atome Chlor in Reaction getreten sind; es hätte sich demnach ein Phenylbortretrachlorid gebildet, das sich nach folgenden Gleichungen umgesetzt hat:

$$BC_6H_5Cl_4 = C_6H_5Cl + BCl_3$$
$$BC_6H_5Cl_4 = BC_6H_5Cl_2 + Cl_2.$$

Die erstere Gleichung entspricht der Zersetzung des Arsenmonomethyltetrachlorids bei gewöhnlicher Temperatur, des Phosphenyltetrachlorids und des Arsenmonophenyltetrachlorids bei höherer Temperatur. Da sich bei dem Versuche 2 gr. Monochlorbenzol, welchem 2,8 gr. Phenylborchlorid entsprechen, gebildet hatten, also 71,8% des Phenylborchlorids zersetzt worden waren, während bei gewöhnlicher Temperatur nur 12,2% zersetzt waren, so ist daraus zu schliessen, dass sich Phenylbortetrachlorid gebildet hat, denn bei einfach zersetzender Wirkung hätte sich in der Kälte eine geringere Menge Monochlorbenzol bilden müssen, als bei gewöhnlicher Temperatur, während doch gerade das Gegentheil eingetreten ist.

---

## Monophenylborsäure.

Lässt man das Phenylborchlorid langsam zu Wasser tropfen, so zersetzt es sich, wie schon oben angegeben, unter heftigem Geräusch, Aufspritzen und Erwärmen des

Wassers, indem sich ein weisser Niederschlag bildet und sich Salzsäuredämpfe entwickeln. Dieser Niederschlag ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich. Beim Erkalten scheiden sich aus der salzsäurehaltigen Lösung durchsichtige verfilzte Nadeln aus, welche abfiltrirt und wieder gelöst, in schönen Büscheln krystallisiren.

Elementaranalysen und Borbestimmung.

Die erste Analyse wurde von Krystallen, wie sie aus der salzsäurehaltigen Lösung angeschossen waren, ausgeführt, die andern von Krystallen, die nach zweimaliger Krystallisation erhalten waren.

I. 0,3385 gr. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gab 0,7293 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,1989 gr. Kohlenstoff und 0,1767 gr. Wasser, entsprechend 0,01963 gr. Wasserstoff.

II. 0,3477 gr. Substanz gab 0,7502 gr. Kohlensäure entsprechend 0,2046 gr. Kohlenstoff und 0,1850 gr. Wasser, entsprechend 0,02055 gr. Wasserstoff.

Eine Borbestimmung führte ich in der Weise aus, dass ich die Substanz in einem grossen Platintiegel mit Soda und Salpeter verbrannte, in Wasser löste und dann nach der von Marignac angegebenen Methode verfuhr.

III. 0,3940 gr. Substanz gab 0,3010 gr. borsaure Magnesia und Magnesiumoxyd, dieses Gemisch wieder gelöst, gab nach der Fällung 0,5315 gr. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,1915 gr. Magnesiumoxyd, ferner als Differenz gefunden 0,1095 gr. Borsäureanhydrid, entsprechend 0,034414 gr. Bor.

| Berechnet für $BC_6H_5(OH)_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| B = 9,02 | — | — | 8,73% |
| $C_6$ = 59,01 | 58,76 | 58,84 | — |
| $H_7$ = 5,74 | 5,80 | 5,90 | — |
| $O_2$ = 26,23 | — | — | — |
| 100,00 | | | |

Die Monophenylborsäure ist eine schwache Säure, röthet ein wenig Lackmuspapier, löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht, ferner in Alkohol und Aether und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Sie schmilzt bei 204°. Mit Quecksilberchlorid gibt sie schon in sehr verdünnter Lösung einen weissen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in glänzenden Blättchen ausscheidet. Es lag natürlich am nächsten, dass dieser sich so leicht bildende Niederschlag ein Quecksilbersalz der Phenylborsäure oder ein Doppelsalz von phenylborsaurem Quecksilber und Quecksilberchlorid wäre, aber die Analysen gaben ganz andere Resultate:

Quecksilber Chlor und Kohlenstoffbestimmung.

I. 0,7522 gr. Substanz mit gebranntem Kalk verbrannt, gab 0,4792 gr. metallisches Quecksilber.

II. 0,9853 gr. Substanz gab 0,6279 gr. Quecksilber.

III. 0,4200 gr. Substanz mit gebranntem Kalk verbrannt, derselbe dann in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt, gab 0,1952 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,0482 gr. Chlor.

IV. 0,2410 gr. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gab 0,2020 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,0550909 gr. Kohlenstoff.

| Berechnet für $HgC_6H_5Cl$: | | Gefunden: | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Hg$ = 64,02 | 63,70 | 63,72 | — | — | |
| $C_6$ = 23,05 | — | — | — | 22,86% | |
| $H_5$ = 1,60 | — | — | — | — | |
| $Cl$ = 11,33 | — | — | 11,45 | — | |
| 100,00 | | | | | |

Die Analysen stimmen auf die Formel des Quecksilberphenylchlorids. Der Schmelzpunkt wurde bei 250° gefunden. Aus dem Filtrate krystallisirte Borsäure aus. Die Umsetzung war also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$BC_6H_5(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = HgC_6H_5Cl + B(OH)_3 + HCl.$$

Der Verlauf dieser Reaction gibt einen Beweis für die grosse Verwandschaft des Bors zum Sauerstoff, die also die Verwandschaft zur Phenylgruppe überwiegt. Da diese Reaction für die Phenylborsäure als charakteristisches Erkennungsmittel angewandt werden kann, suchte ich zu bestimmen, in wie verdünnter Lösung noch eine deutliche Ausscheidung stattfindet; es ergab sich dabei: dass 0,122 gr. Phenylborsäure in 3200 cbccm. Wasser aufgelöst, noch deutlich durch eine Quecksilberchloridlösung nachzuweisen ist, die in einem Liter 271 gr. Quecksilberchlorid gelöst enthält.

Quecksilberoxyd, mit einer Lösung von Phenylborsäure behandelt, verwandelt sich in einen weissen Niederschlag, der aber nicht von unverwandeltem Quecksilberoxyd getrennt werden konnte. Es scheidet sich dabei aber nicht, wie es bei einer etwaigen Oxydation der Säure hätte eintreten müssen, metallisches Quecksilber aus, auch kann in der abfiltrirten Lösung kein Quecksilbersalz nachgewiesen werden.

Chlorcalcium und Kupferchlorid geben mit Phenylborsäure keine Fällung. —

---

## Salze der Phenylborsäure.

**Phenylborsaures Natrium:** $BC_6H_5(ONa)_2$:

Um ein Natriumsalz der Phenylborsäure darzustellen, löste ich zwei gr. Phenylborsäure in Wasser auf und fügte die entsprechende Menge titrirter Natronlauge hinzu. Es krystallisirten aus der Lösung klare durchsichtige Tafeln, die wahrscheinlich dem quadratischen Systeme angehören.

Bei der Verbrennung gaben 0,2971 gr. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,4700 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,12814 gr. Kohlenstoff, 0,0912 gr. Wasser, entsprechend, 0,01333 gr. Wasserstoff.

| Berechnet für $BC_6H_5(ONa)_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| B = | 6,63 | — |
| $C_6$ = | 43,37 | 43,14% |
| $H_5$ = | 3,01 | 3,41 „ |
| $O_2$ = | 19,28 | — |
| $Na_2$ = | 27,71 | — |
| | 100,00 | |

Es hat sich demnach ein neutrales Salz gebildet.

**Saures Phenylborsaures Calcium** $(BC_6H_5.OH.O)_2Ca$:

Zur Darstellung eines Calciumsalzes löste ich Calciumoxyd und Phenylborsäure in den entsprechenden Gewichtsmengen in Wasser auf, filtrirte von dem abgeschiedenen kohlensauren Kalk und liess krystallisiren. Es schieden sich drusenförmige weisse Krystalle aus.

Calciumbestimmung.

Das Salz wurde in Wasser gelöst und das Calcium durch Oxalsaures Ammoniak gefällt.

0,392 gr. Substanz gab 0,077 gr. Calciumoxyd, entsprechend 0,055 gr. Calcium.

| Berechnet für $(BC_6H_5.OH.O)_2Ca$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $B_2$ = | 7,80 | — |
| $C_{12}$ = | 51,06 | — |
| $H_{12}$ = | 4,25 | — |
| $O_4$ = | 22,70 | — |
| Ca = | 14,19 | 14,03% |
| | 100,00 | |

Die Analyse stimmt auf das saure Salz.

**Saures Phenylborsaures Silber** $BC_6H_5O_2HAg$:

Mit Silbernitrat gibt die Phenylborsäure erst auf Zusatz von Ammoniak einen weissen Niederschlag, der sich rasch gelb färbt, dem Lichte ausgesetzt, bald schwarz wird und im Ueberschusse von Ammoniak löslich ist.

Silberbestimmung.

0,3745 gr. Substanz in Ammoniak gelöst, dann mit Salpetersäure übersättigt und mit Salzsäure gefällt, gab 0,231 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,173974 gr. Silber.

| Berechnet für $BC_6H_5O_2HAg$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| B | = 4,80 | — |
| $C_6$ | = 31,45 | — |
| $H_5$ | = 2,62 | — |
| $O_2$ | = 13,97 | — |
| Ag | = 47,16 | 46,46% |
| | 100,00 | |

Es hat sich also ein saures phenylborsaures Silber gebildet. Kocht man den frisch gefällten Niederschlag mitsammt der überstehenden Flüssigkeit, so überzieht sich die Wand des Gefässes mit einem Spiegel von metallischem Silber und ausserdem scheidet sich ein schwarzes Pulver ab. Dieser Spiegel ist durch Zersetzung des überschüssig angewandten Silbernitrats entstanden, denn filtrirt man den gelben Niederschlag und wäscht ihn gehörig aus, so scheidet sich dann beim Kochen kein metallischer Spiegel, sondern nur schwarzes Pulver aus. Dieses schwarze Pulver ist Silberoxyd, denn es löst sich in Ammoniak, aus welcher Lösung mit Salzsäure Chlorsilber gefällt wird. Aus dem Filtrate von Silberoxyd krystallisirte Borsäure aus. Da ich beim Kochen des gelben Niederschlages deutlich den Geruch von Benzol wahrnehmen konnte, und die Dämpfe angezündet mit russender Flamme brannten, löste ich, um dieses sicher zu constatiren, in einem Destillirkolben, der mit einem Kühler verbunden war, ungefähr $^3/_4$ gr. Phenylborsäure auf, fällte das Salz durch Silbernitrat und Ammoniak und unterwarf die Flüssigkeit mit dem darin suspendirten Niederschlage der Destillation. Es ging dann mit den Wasserdämpfen etwas Benzol über, das ich mit Hülfe einer Pipette vom Wasser trennte und in ein trocknes

Reagenzglas brachte. Die Flüssigkeit siedete bei 80° und erstarrte bei 0°; und die feste Substanz schmolz wieder bei 5,5°; welche Eigenschaften dem Benzol zukommen. Schliesslich behandelte ich sie mit rauchender Salpetersäure, es trat dann deutlich der Geruch von Nitrobenzol auf. Die Zersetzung des sauren phenylborsauren Silbers hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$2\,BC_6H_5O_2HAg + 3\,H_2O = Ag_2O + 2\,C_6H_6 + 2\,B(OH)_3$$

Der Verlauf dieser Reaction erinnert insofern an die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Phenylborsäure, als auch hier so leicht die Phenylgruppe vom Bor abgespalten wird.

## Phenylboroxyd.

Bei der Destillation der Einwirkungsproducte von Quecksilberdiphenyl auf Borchlorid erhielt ich einen von 200° ab bis über den Siedepunkt des Quecksilbers siedenden Theil, welcher auch bei wiederholter Destillation keinen constanten Siedepunkt zeigte.

Diesen Theil zersetzte ich desshalb mit Wasser, um aus der vielleicht entstehenden Säure schliessen zu können, ob sich ein zweifach phenylirtes Chlorid oder gar ein Triphenylborin gebildet hätte. Die Zersetzung mit Wasser war ebenso heftig, wie beim Phenylborchlorid; es schied sich dabei ein weisser Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen auflöste; ausserdem bildeten sich noch viele ölige Tropfen, die sich leicht zusammenballten. Die Lösung filtrirte ich ab und löste dann die auf dem Filter zurückbleibende ölige Flüssigkeit in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung schieden sich Krystalle von der Form der Phenylborsäure aus, die auch den Schmelzpunkt 204 hatten. Die fast schwarze alkoholische Lösung digerirte ich am Rückflusskühler mit Thierkohle und liess sie nach der Filtration verdunsten. Es entstand dann eine weisse warzenförmige Krystallmasse, die ich mit Filtrir papier abpresste und im Exsiccator trocknen liess.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,1720 gr. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,4355 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,118772 gr. Kohlenstoff und 0,0830 gr. Wasser, entsprechend 0,00922 gr. Wasserstoff.

| Berechnet für $BC_6H_5O$: | Gefunden: |
|---|---|
| B = 10,58 | — |
| $C_6$ = 69,23 | 69,05 |
| $H_5$ = 4,81 | 5,36 |
| O = 15,38 | — |
| 100,00 | |

Es hat sich demnach ein Phenylboroxyd gebildet, dessen Entstehen am besten durch die Annahme erklärlich ist, dass bei der Einwirkung von Borchlorid auf Quecksilberdiphenyl durch Spuren von Feuchtigkeit erst Boroxychlorid gebildet ist, welches sich mit Quecksilberdiphenyl nach folgender Gleichung umsetzte:

$$2\,BOCl + Hg(C_6H_5)_2 = 2\,BOC_6H_5 + HgCl_2$$

Das Phenylboroxyd entsteht auch, wenn man Phenylborsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Es scheidet sich dabei in dem kälteren Theil des Apparates ein feines Sublimat und Wasser ab. Das Sublimat und der in dem Kolben erstarrte Rückstand ist Phenylboroxyd. Eine Elementeranalyse des so erhaltenen Oxydes gab folgende Zahlen:

0,2363 gr. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, gab 0,5978 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,163036 gr. Kohlenstoff, 0,1088 gr. Wasser, entsprechend 0,012088 gr. Wasserstoff.

| Berechnet für $BC_6H_5O$: | Gefunden: |
|---|---|
| B = 10,58 | — |
| $C_6$ = 69,23 | 68,99% |
| $H_5$ = 4,81 | 5,11 „ |
| O = 15,38 | — |
| 100,00 | |

Lässt man Phenylborsäure im Exsiccator einige Zeit stehen, so verwittert sie allmälich und geht schiesslich nach längerer Zeit in das Oxyd über. So verminderte z. B. 0,1605 gr. Phenylborsäure bei der Verwitterung ihr Gewicht auf 0,1360 gr.

| Berechnet für $BC_6H_5O$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $BC_6H_5O$ | = 85,24 | 84,73% |
| $H_2O$ | = 14,76 | |
| | 100,00 | |

Die verwitterten Krystalle haben denselben Schmelzpunkt, wie das auf die anderen Arten erhaltene Oxyd, nämlich 190°. Das Phenylboroxyd ist in Alkohol und Aether löslich und siedet unzersetzt über 360°. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser löst es sich in demselben unter Aufnahme von einem Molekül Wasser. Aus der Lösung scheiden sich nach dem Erkalten die Krystalle von Phenylborsäure aus.

## Monophenylborsäureaethylaether.

Um den Aethylaether der Phenylborsäure darzustellen liess ich 12 gr. Phenylborchlorid langsam durch einen Scheidetrichter zu absolutem Alkohol hinzutropfen, wobei sich unter heftigem Zischen die Flüssigkeit sehr stark erwärmte. Nach beendigter Reaction destillirte ich den überschüssigen Alkohol im Kohlensäurestrom ab, das Thermometer stieg dann rasch auf 176°, bei welcher Temperatur eine farblose, fruchtähnlich riechende Flüssigkeit überging. Nachdem die Flüssigkeit bei dieser Temperatur längere Zeit gesiedet hatte, fing das Thermometer wieder an bedeutend zu steigen. Das jetzt übergehende Product erstarrte sofort im Kühler, ebenso auch nach dem Erkalten die in dem Kölbchen zurückgebliebene Flüssigkeit. Dieser Rückstand ist Phenylboroxyd, welches durch Zersetzen des Phenylborchlorids mit Wasser entstanden ist. Bei der Darstellung dieses Aethers muss

man absoluten Alkohol in grossem Ueberschuss anwenden, denn bei einem zweiten Versuche, wo ich weniger Alkohol angewandt hatte, ging bei der Destillation nur Alkohol über, während sich im Destillirkölbchen Phenylborsäure ausschied. Dieselbe löste ich wieder in Alkohol und versuchte durch Einleiten von Salzsäuregas in dieser Lösung den Aether zu erhalten, aber derselbe bildete sich nicht, denn als die Lösung mit Salzsäure gesättigt war, schied sich aus derselben wieder Phenyborsäure ab. Auch die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phenylborchlorid giebt keine sehr günstige Ausbeute, so dass daher die erste Methode die beste ist, denn aus 12 gr. Phenylborchlorid erhielt ich 6—7 gr. reinen Phenylborsäureaethylaether.

Bei dem Versuche den Aether in einem Kügelchen zu verbrennen, bekam ich zuerst ungenaue Resultate, wahrscheinlich weil er leicht Kohle abscheidet. Auch in einem Schiffchen konnte ich den Aether nicht verbrennen, weil er sich sehr rasch an der Luft zersetzt und sich über die Wände zieht. Deshalb wog ich ihn in einer engen, 4 cm. langen, schwer schmelzbaren Röhre ab, die ich während der Wägung mit einem Staniolpfropfen verschlossen hatte; er zersetzt sich dann nur sehr wenig durch die Feuchtigkeit der Luft. Bevor ich die kleine Röhre in die Verbrennungsröhre warf, füllte ich sie mit feinem chromsaurem Blei an.

Bei der Verbrennung gaben 0,2415 gr. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,593 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,1617288 gr. Kohlenstoff, ferner 0,193 gr. Wasser, entsprechend 0,021444 gr. Wasserstoff.

| Berechnet für $BC_6H_5(OC_2H_5)_2$: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| B | = 6,18 | — |
| $C_{10}$ | = 67,41 | 66,96% |
| $H_{15}$ | = 8,43 | 8,71 |
| $O_2$ | = 17,98 | — |
| | 100,00 | |

Es hat sich demnach ein Phenylborsäurediaethylaether gebildet. — Mit Wasser zersetzt sich der Aether sehr begierig, so dass sich aus ihm schon durch die Feuchtigkeit der Luft Phenylborsäure abscheidet. Er siedet bei 176°.

---

## Versuche zur Einführung der Methyl- und Aethylgruppe in das Phenylborchlorid.

Um die Methylgruppe in das Phenylborchlorid an Stelle der Chloratome einzuführen, liess ich im Kohlensäurestrom zu Zinkmethyl mit wasserfreiem Benzol verdünntes Phenylborchlorid langsam hinzutropfen, wobei sich das Kölbchen ziemlich stark erwärmte. Nachdem ich das Benzol abdestillirt hatte, verfuhr ich gerade so wie bei der Einwirkung von Phosphenylchlorid [1]) auf Zinkmethyl, indem ich die zurückbleibende feste Masse mit Natronlauge zersetzte; es schied sich dabei nur eine sehr geringe ölige Schicht aus, die ich mit Aether verdünnte und durch einen Scheidetrichter von der alkalischen Lösung trennte. Die aetherische Lösung unterwarf ich nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Destillation, bekam aber nur einige Tropfen höher Siedendes, mit denen sich keine Versuche anstellen liessen.

Bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Phenylborchlorid bekam ich dieselben unbefriedigenden Resultate. Es ist daher wohl anzunehmen, dass die zugesetzte Natronlauge das wahrscheinlich gebildete Phenylbordiaethyl zersetzt hat, da nach den vorher erwähnten Reactionen die Phenylgruppe leicht vom Bor abgespalten wird. Desshalb hielt ich es für practisch, um nicht, vielleicht unnöthig, den Rest meines Phenylborchlorids zu opfern, von dieser Methode abzusehen. Ich versuchte

[1]) A. Michaelis: „Ueber aromatische Phosphorverbindungen“ pag. 81.

Zinkaethyl auf Phenylborsäureaethylaether einwirken zu lassen, indem ich ersteres zu letzterem im Kohlensäurestrom langsam hinzutropfen liess. Bei der Destillation siedete der grösste Theil zwischen 95 und 100°. Bei der Elementaranalyse stellte sich aber heraus, dass das nicht selbst dargestellte, sondern gekaufte Zinkaethyl, zu $^1/_3$ aus Jodaethyl bestand. Versuche den erhaltenen Körper von Jodaethyl zu befreien, blieben erfolglos. Da ich mein Phenylborchlorid zu diesen Versuchen aufgebraucht hatte, musste ich von einer Wiederholung derselben absehen.

Dem niedrigen Siedepunkt (95—100°) nach scheint es, dass der noch nicht rein erhaltene Körper das von Frankland[1]) dargestellte Triaethylborin (Siedepunkt = 95°) war, welches nach folgender Gleichung enstanden sein kann:

$$2BC_6H_5(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2B(C_2H_5)_3 + Zn(OC_2H_5)_2 + 2ZnC_6H_5OC_2H_5.$$

Unwahrscheinlich wäre diese Reaction insofern nicht, als das Quecksilberchlorid auch die Phenylgruppe von der Phenylborsäure abspaltet, jedoch lässt sich dagegen einwenden, dass Zinkphenyl oder Derivate desselben unbekannt sind.

---

## Tolylverbindungen.

### Einwirkung von Quecksilberditolyl auf Borchlorid.

Um die den Phenylverbindungen analogen Tolylverbindungen darzustellen, brachte ich 30 gr. Paraquecksilberditolyl in derselben Weise, wie bei der Einwirkung von Borchlorid auf Quecksilberdiphenyl mit 30 gr. Borchlorid zusammen, und erhitzte die Röhre im Luftbade auf 200°. Nach der Einwirkung hatten sich ebenfalls Kry-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 124, 129.

stalle des Quecksilberchlorids ausgeschieden, überhaupt war das ganze Aussehen des Röhreninhaltes dasselbe, wie bei der analogen Phenylverbindung. Den Röhreninhalt behandelte ich desshalb auf dieselbe Art, indem ich die Flüssigkeit abgoss, das überschüssige Borchlorid mit Hülfe einer Kältemischung abdestillirte, den Rückstand mit Benzol auszog und darauf beide Theile der Destillation unterwarf. Die abgegossene Flüssigkeit siedete zum grössten Theile constant bei 200° und erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur; ich konnte sie trotz wiederholter Destillation nicht ganz farblos bekommen. Von ihr erzielte ich nur 2 gr. Der über 200° und über den Siedepunkt des Quecksilbers übergehende Theil erstarrte nicht, ebenso blieb auch der unter 200° siedende Theil flüssig, beide zusammen betrugen ungefähr 3 gr.

Von dem bei 200° siedenden Theil gaben 2 Chorbestimmungen folgende Zahlen:

I. 0,2925 gr. Substanz, die ich nach dem Schmelzen in ein Kügelchen eingeschlossen und in einem geschlossenen Gefässe mit Wasser zersetzt hatte, gab 0,4803 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,1188 gr. Chlor.

II. 0,4572 gr. Substanz gab 0,7468 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,18435 gr. Chlor.

| Berechnet für $BC_6H_4CH_3Cl_2$: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| B = | 6,37 | — | — |
| $C_7$ = | 48,61 | — | — |
| $H_7$ = | 4,05 | — | — |
| $Cl_2$ = | 40,97 | 40,55 | 40,32 |
| | 100,00 | | |

Diese Zahlen stimmen ungefähr auf die Formel $BC_6H_4CH_3Cl_2$. Da bei der Darstellung dieses Körpers Paraquecksilberditolyl angewandt wurde, so ist er Paratolylborchlorid. Bei der Zersetzung mit Wasser sah ich, dass ich die gewonnene Verbindung nicht ganz rein erhalten hatte, denn es schieden sich ölige Tropfen aus, die wahrscheinlich Tolylboroxyd gewesen sind.

Eine Chlorbestimmung der höher siedenden Producte gab folgende Zahlen:

0,3407 gr. Substanz gab 0,459 gr. Chlorsilber, entsprechend 0,1137 gr. Chlor.

| Berechnet für $BC_7H_7Cl_2$: | für $B(C_7H_7)_2Cl$: | Gefunden: |
|---|---|---|
| B = 6,37 | B = 4,81 | — |
| $C_7$ = 48,61 | $C_{14}$ = 73,56 | — |
| $H_7$ = 4,05 | $H_{14}$ = 6,13 | — |
| $Cl_2$ = 40,97 | Cl = 15,50 | 33,07% |
| 100,00 | 100,00 | |

Bei der Zersetzung mit Wasser bekam ich aus dieser Verbindung die weiter unten näher beschriebene Tolylborsäure und ölige Tropfen, die ebenfalls nach längerem Erhitzen in Tolylborsäure übergingen. Es bestand also diese Flüssigkeit zum grössten Theil aus Tolylborchlorid, welche wahrscheinlich durch Tolylboroxyd verunreinigt war. Die öligen Tropfen waren aber zu wenig, um mit ihnen Versuche anzustellen.

Das Monotolylborchlorid erstarrt, wie schon oben angegeben, bei gewöhnlicher Temparatur und schmilzt ungefähr bei 27°. Mit Wasser zersetzt es sich ebenso heftig, wie das Phenylborchlorid unter Abscheidung eines weissen Niederschlages, der sich leicht in heissem Wasser löst.

---

## Monotolylborsäure.

Der bei der Zersetzung von Tolylborchlorid mit Wasser erhaltene Niederschlag scheidet sich nach dem Auflösen aus der erkalteten Lösung in feinen Nadeln aus, ähnlich denen der Phenylborsäure.

Bei der Verbrennung gaben 0,2317 gr. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt 0,5230 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,14213 gr. Kohlenstoff und 0,1410 gr. Wasser, entsprechend 0,01566 gr. Wasserstoff.

| Berechnet für $BC_6H_4CH_3(OH)_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| B = 8,09 | — |
| $C_7$ = 61,76 | 61,56% |
| $H_9$ = 6,62 | 6,75 „ |
| $O_2$ = 23,53 | — |
| 100,00 | |

Die Monotolylborsäure erweicht bei 220° und schmilzt bei 240°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich. Mit Silbernitrat gibt die Tolylborsäure auf Zusatz von Ammoniack, wie die Phenylborsäure einen weissen, rasch gelb werdenden Niederschlag, der sich beim Kochen schwarz färbt und Silberoxyd ausscheidet. Auch mit Quecksilberchlorid gibt sie einen weissen Niederschlag, der das von Dreher und Otto[1]) dargestellte Quecksilbertolylchlorid ist.

Quecksilberbestimmung.

0,5876 gr. Substanz mit gebranntem Kalk verbrannt, gaben 0,2795 gr. Quecksilber.

| Berechnet für $HgC_6H_4CH_3Cl$ | Gefunden: |
|---|---|
| Hg = 61,27 | 60,96 |
| $C_7$ = 25,74 | — |
| $H_7$ = 2,12 | — |
| Cl = 10,85 | — |
| 100,00 | |

Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$BC_6H_4CH_3(OH)_2 + HgCl_2 + H_2O = B(OH)_3 + HgC_6H_4CH_3Cl + HCl.$$

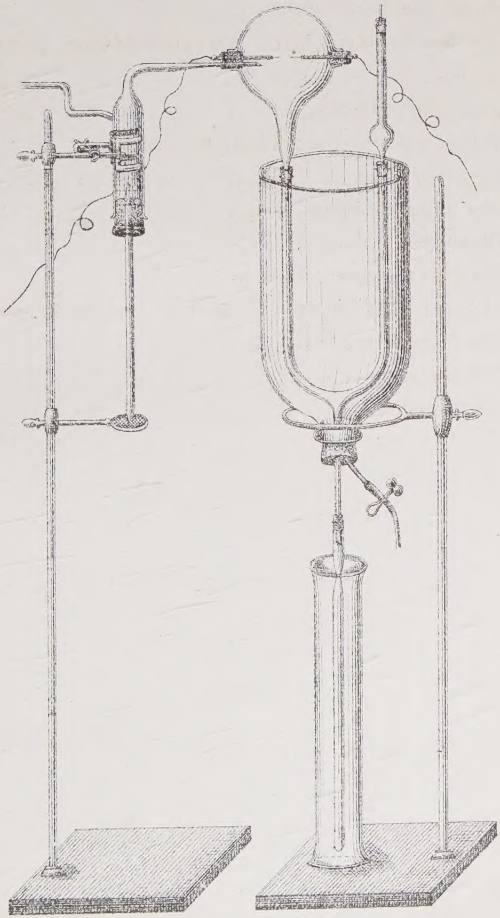
Also auch die Tolylgruppe lässt sich leicht vom Bor abspalten. —

[1]) Ann. Chem. Pharm. 154, 171.

# Inhalts-Verzeichniss.


| | Seite. |
|---|---|
| Einleitung | 5 |
| Geschichte der organischen Borverbindungen | 9 |
| Darstellung von Borchlorid | 14 |
| Versuche das Boroxytrichlorid auf synthetischem Wege darzustellen | 16 |
| Monophenylborverbindungen | 19 |
| Einwirkung von Chlor auf Phenylborchlorid | 22 |
| Monophenylborsäure | 25 |
| Salze der Phenylborsäure | 28 |
| Phenylboroxyd | 31 |
| Monophenylborsäureaethylaether | 33 |
| Versuche zur Einführung der Methyl- und Aethylgruppe in das Phenylborchlorid | 35 |
| Tolylverbindungen | 36 |
| Monotolylborsäure | 38 |

*Fig. III*



*gez. M. Sanz de Santamari*